

二甲醚在 13.30~14.30 eV 激发能下的光电离解离研究

徐磊, 吴向坤, 于同坡, 周晓国, 刘世林

(合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中国科学技术大学化学物理系, 安徽合肥 230026)

摘要: 利用同步辐射真空紫外光电离结合阈值光电子-光离子符合质谱技术对二甲醚分子在 13.30~14.30 eV 激发能下的电离-解离动力学进行了研究. 该能量范围内, 二甲醚离子处于 B^2B_2 和 C^2A_2 电子态, 且两态相互重叠, 解离产物则主要有 $m/z=45$ 、29 和 31 三种离子碎片. 通过扣除重叠的 $m/z=29$ 碎片离子质谱, 获得了可靠的 $m/z=31$ 碎片离子的飞行时间质谱轮廓. 在此基础上, 通过拟合质谱峰型获得了该碎片的平动能分布. 在低于 14.00 eV 的范围内, 该碎片离子仅表现出单一的统计解离通道性质, 而当激发能量高于 14.00 eV 时, 解离机理发生了明显的改变, 表现出双模分布的特征. 结合实验测量的平动能分布和理论预测结果, 提出了不同电子态二甲醚离子解离产生 $m/z=31$ 碎片离子的途径: B^2B_2 电子态的二甲醚离子主要通过氢迁移异构化为 $CH_2OHCH_3^+$ 后解离生成 CH_2OH^+ ($m/z=31$) 结构, 而 C^2A_2 电子态则发生直接的 C—O 键断裂解离, 生成高平动能分布的 CH_3O^+ ($m/z=31$) 的碎片离子.

关键词: 光电子-光离子符合; 飞行时间质谱; 解离动力学; 反应机理

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.05.010

引用格式: 徐磊, 吴向坤, 于同坡, 等. 二甲醚在 13.30~14.30 eV 激发能下的光电离解离研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(5): 629-636.

XU Lei, WU Xiangkun, YU Tongpo, et al. Dissociative photoionization of dimethyl ether in the energy range of 13.3~14.3 eV[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(5): 629-636.

Dissociative photoionization of dimethyl ether in the energy range of 13.3~14.3 eV

XU Lei, WU Xiangkun, YU Tongpo, ZHOU Xiaoguo, LIU Shilin

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, and Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Dissociative photodissociation of dimethyl ether in the photon energy of 13.30~14.30 eV was studied using threshold photoelectron photoion coincidence mass spectrometry, combined with photoionization using a vacuum ultraviolet light source from synchrotron radiation. In this range, the dimethyl ether ions in B^2B_2 and C^2A_2 states were prepared, and the main fragment ions were $m/z=45$, 29 and 31. By subtracting the contribution of the $m/z=29$ fragment ions, the reliable time-of-flight profile of the $m/z=31$ fragment ions was obtained. Then the related kinetic energy distribution was derived from

收稿日期: 2019-04-25; 修回日期: 2019-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(21573210, 21873089)资助.

作者简介: 徐磊, 男, 1993 年生, 硕士生. 研究方向: 气相光电离光解离动力学. E-mail: xl201600@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 周晓国, 博士/副教授. E-mail: xzhou@ustc.edu.cn

fitting the profile. Below 14.00 eV, a unique statistical dissociation was observed for the formation of the $m/z=31$ ions, while the dissociation mechanism was changed significantly to dual dissociation channels under the photon energy above 14.00 eV. Combined with the experimental kinetic energy released distribution and the theoretical predictions, an overall mechanism of dimethyl ether ions in B^2B_2 and C^2A_2 states to produce the $m/z=31$ ions was proposed. For dimethyl ether ions in B^2B_2 state, the CH_2OH^+ ($m/z=31$) fragment is produced via isomerization and statistical dissociation. For the C^2A_2 state, dimethyl ether ions can directly dissociate to CH_3O^+ ($m/z=31$) fragment ions with high kinetic energy by breaking C—O bond.

Key words: threshold photoelectron-photoion coincidence; time-of-flight mass spectroscopy; dissociation dynamics; reaction mechanism

0 引言

二甲醚(CH_3OCH_3)是星际气体中重要的有机分子之一,其在恒星形成区含量较高^[1].此外,它还被用作制冷剂、有机溶剂、萃取剂、气溶胶中的推进剂,以及焊接、切割和钎焊的燃料等^[2],同时也被认为是可替代柴油的清洁燃料之一^[2].因此,相关物理化学性质的研究能够为这些应用提供基本的动力学参数.

处于基态的二甲醚分子属 C_{2v} 点群,其 26 个电子排列在 13 个轨道上^[3],即 $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(2b_2)^2(4a_1)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2(4b_2)^2(6a_1)^2(2b_1)^2$.当不同的外层电子被激发电离后,产生的二甲醚离子电子态分别处于 X^2B_1 、 A^2A_1 、 B^2B_2 、 C^2A_2 和 D^2B_2 ^[4].以往,人们利用光电电子能谱、Penning 电离^[4]、光电电子动量谱等多种实验技术,获得了二甲醚分子的电离势(约 10.0 eV)和结合能^[19-20]等重要物理化学参数.

相对中性分子而言,二甲醚离子的研究较多.人们不仅通过光电离效率曲线、光电离质谱^[21]、电子轰击电离质谱和阈值光电子-光离子符合(threshold photoelectron-photoion coincidence, TPEPICO)质谱^[31]等实验方法,测量了二甲醚离子解离产生的多种碎片离子出现势(appearance potential, AP)和生成热,还对其不同电子能态的解离机理开展了讨论.二甲醚离子基电子态不解离, A^2A_1 态的二甲醚离子主要发生 C—H 键断裂的脱氢过程,对应生成 $C_2H_5O^+$ (质荷比 $m/z=45$)碎片离子,此外, A^2A_1 态也存在少量的 $m/z=31$ 的离子碎片. Butler 等^[31]通过拟合 Breakdown 曲线获得 $C_2H_5O^+$ 碎片离子的出现势为 $11.115\text{ eV} \pm 0.010\text{ eV}$;而 C—O 键断裂得到 $m/z=31$ 的碎片离子出现势为 11.85

eV $\pm 0.10\text{ eV}$.当激发能量增加时,这些碎片离子还可以发生二次解离,其中, HCO^+ ($m/z=29$)和 CH_3^+ ($m/z=15$)碎片的出现势分别约为 12.85 eV 和 14.4 eV.在较低能量下, HCO^+ 被认为主要来自 $m/z=31$ 碎片的统计解离,然而在更高能量($>14.00\text{ eV}$)下,它被认为来自 $C_2H_5O^+$ ($m/z=45$)的二次解离.

然而,二甲醚电离-解离得到的 $m/z=31$ 碎片离子结构和解离机制仍存在较大的争议. Munson 等^[32]、Harrison 等^[33]观测到该碎片具有很高的生成热,据此,他们认为其应为甲氧基阳离子(CH_3O^+),而不是更稳定的羟甲基阳离子(CH_2OH^+). Haney 等^[30]则持相反观点,推测该离子碎片可能是伴随较大平动能释放的羟甲基阳离子.此后的碰撞诱导解离研究证实了他们的推论^[34].在理论计算方面, Bouma 等^[35]运用分子轨道计算研究了二甲醚离子的解离通道,提出 CH_2OH^+ 碎片的产生机制,即分子离子经异构化成 $CH_2OHCH_3^+$ 之后再解离的机理,并且这一机制在甲基亚硝酸根阳离子的解离过程中得以证实^[36].此外, Bouma 等还认为在较高的激发能量下,分子离子中的碳氧键可以直接断裂生成三重态的甲氧基阳离子(CH_3O^+),继而分解为 HCO^+ 和 H_2 .此后, Nishimura 等^[37]通过光电子-光离子符合(photoelectron-photoion coincidence, PEPICO)测量了二甲醚离子的 Breakdown 曲线和解离过程中的平动能释放,观测到 $m/z=31$ 碎片离子的确具有较大的平动能释放.对比统计解离(RRKM-QET)和非统计解离(即直接解离的旁观者机制)模型所预测的平动能释放, Nishimura 等认为,在 13.93 eV 以上激发能作用下二甲醚分子离子解离生成的 $m/z=31$ 离子碎片应为 CH_3O^+ 结构.然而,由于质

谱分辨较差,并且未考虑质荷比相近离子(如 $m/z=29$)的影响,他们的计算和实验数据的符合程度较低(如下文所示),无法让人信服.

近年来发展的阈值光电子-光离子符合技术结合同步辐射真空紫外光电离,能够在宽能量范围内同时探测电离解离过程中的电子和离子,是开展能态选择的离子解离动力学研究的重要方法^[41],在分子离子解离动力学的实验测量方面展现了独特的优势,已被广泛应用于多原子分子离子的态分辨解离动力学研究.针对以往二甲醚离子解离研究的争议问题($m/z=31$ 离子碎片的结构和解离机理),我们运用该符合技术,在 13.30~14.30 eV 真空紫外单光子激发能范围内对量子态选择的二甲醚离子解离动力学进行了实验研究.在获得二甲醚分子的阈值光电子谱(threshold photoelectron spectroscopy, TPES)和符合质谱的基础上,通过拟合 $m/z=31$ 的碎片粒子质谱峰形获得其平动能分布,从而确认质荷比 31 的碎片离子构型和其相应的电离-解离机理.

1 实验装置

实验在合肥国家同步辐射实验室 BL09U 光束线(即原子与分子物理实验站)完成,所使用的阈值光电子-光离子符合谱仪及线站装置已在之前的文章^[45-46]中做了详细描述,这里仅做简要阐述.由同步辐射产生的真空紫外光经光栅单色仪分光后,通过充有稀有气体(如氩气)的气体滤波池消除高次谐波,再引入实验真空腔,与分子束作用,在符合谱仪的出口还安装有光电二极管,用以记录光通量变化以实现离子信号的归一化.本实验中,真空紫外光源的能量分辨率 $E/\Delta E$ 约为 2000^[46],其波长由惰性气体(如氩气和氦气)的绝热电离势完成校准.

阈值光电子-光离子符合谱仪主要分为束源室和电离室两部分,它们之间由一个直径为 0.5 mm 的 Skimmer 隔开形成差分真空系统.实验中,二甲醚(CH_3OCH_3 , 99%, 南京特气)与氦气的混合气体(摩尔比为 10%, 滞止压力为 2×10^5 Pa)经直径 20 μm 的小孔射入真空腔,形成连续的超声分子束,并经 Skimmer 准直后进入电离室.气体分子在飞行时间质量分析器的电离区与同步辐射真空紫外光垂直交叉,发生电离和电离-解离事件,所产生的电子和离子在同一个直流引出电场的作用下向相反的方向飞行,带电粒子的飞行方向分别垂直于气束与光传播的方向.光电子和光离子经速度聚焦后,投影至飞行

管两端的位置敏感探测器(即微通道板, Burle Industries, 直径 40 mm)接收,其中,光电子信号经放大后接入计数器(Fast Comtec, P7888)作为离子飞行时间原点并计数,而离子信号经微通道板增益放大后,送入计数器接收.应用 Single-Start Multi-Stop 模式,我们可以方便地筛选符合电离事件^[45].本实验中,我们采用的典型引出场电场强度为 $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

图 1 显示了实验测量得到的二甲醚分子在 12.50~15.00 eV 激发能范围内的阈值光电子谱,其中主要包括两个重叠的共振谱带,分别对应产生二甲醚分子离子处于 B^2B_2 态和 C^2A_2 态.显然,这两个电子态光谱均无明显振动结构,这与前人的测量结果基本吻合,其中,14.0 eV 处的光谱凹陷是由样品杂质中三氟甲烷的里德堡态^[47]吸收导致的.

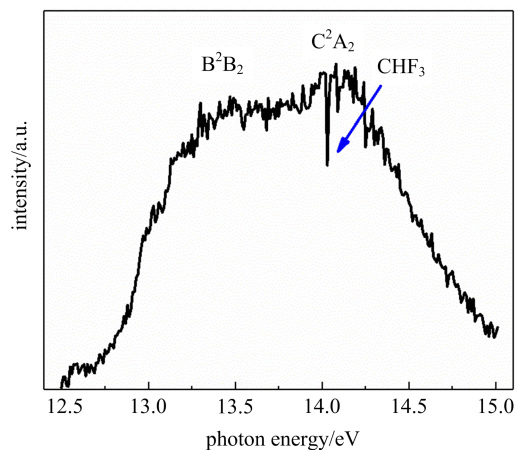


图 1 12.50~15.00 eV 激发能量范围内二甲醚分子的阈值光电子谱

Fig. 1 Threshold photoelectron spectrum of dimethyl ether in the photon energy range of 12.50~15.00 eV

考虑到前人关于 $m/z=31$ 离子碎片的结构和解离机理主要处于 B^2B_2 态和 C^2A_2 态的重叠能量部分,实验中我们同样重点关注了该能量范围内电离-解离过程产生的碎片离子的种类和能量分布.即通过调谐同步辐射真空紫外光至确定能量后,以阈值光电子到达电子探测器作为计时零点,记录各离子到达探测器的飞行时间和相对强度,从而得到阈值光电子-光离子符合质谱.图 2 显示了 13.30~14.30 eV 范围内测量得到的符合飞行时间质谱(time-of-flight mass spectra, TOF MS),其中能量间隔设定为 10 meV.

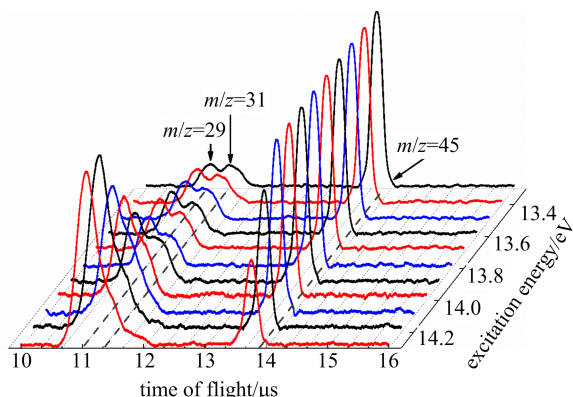


图 2 不同激发能量下二甲醚分子电离-解离过程的阈值光电子-光离子符合飞行时间质谱

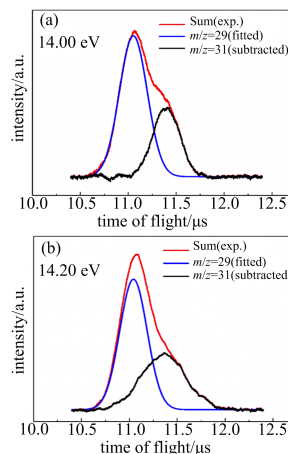
Fig. 2 Threshold photoelectron-photoion coincidence time-of-flight mass spectra of dimethyl ether at various excitation energies

如图 2 所示,在此能量范围内,没有观测到明显的母体分子离子 $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$ 信号,这意味着此能量下母体离子 $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$ 已不能稳定存在.此外,在符合质谱图中我们可以明显观测到三个碎片离子峰,分别对应质荷比 m/z 为 29、31 和 45 的峰.参考二甲醚分子的化学结构,我们很容易地得到 $m/z = 29$ 的碎片离子应为 HCO^+ ,而 $m/z = 45$ 的质谱信号应由母体离子脱氢后形成的 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 碎片离子贡献形成.有意思的是,在此能量范围内,这三个质谱峰的强度发生了可见的变化,同时,由于母体离子解离过程中富余能的释放,三碎片的质谱峰均有较明显的增宽.此外,在大于 14.00 eV 的光子能量激发下, HCO^+ 与 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 碎片离子的强度呈现共轭变化趋势,即随着 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 碎片离子的减少, HCO^+ 碎片离子强度逐渐增加,这与前人的推论(HCO^+ 来自 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 碎片离子的二次解离)完全一致.此外,加宽的 $m/z = 31$ 的质谱信号与 HCO^+ ($m/z = 29$) 的谱峰存在明显重叠,这也与 Nishimura 等^[37] 观测到的结果相吻合.考虑到在飞行时间质谱中,碎片离子沿飞行方向的初始平动能越大,相应的质谱峰会越宽,因此,我们可以通过拟合碎片离子的质谱峰形及其半高宽来获取其平动能布居,进而可以得到相应解离通道的详细信息.

然而,由于 HCO^+ ($m/z = 29$) 与 $m/z = 31$ 的两个离子的质谱峰互相重叠,因此直接拟合 $m/z = 31$ 质谱峰形得到平动能布居的方法必然会受到影响.为此,我们首先考察了 HCO^+ 的峰形随激发能量的变化,结果显示在当前的研究能量区间内,这个

碎片离子的谱峰宽度并没有发生明显改变.这是因为 HCO^+ 碎片离子来自 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ ($m/z = 45$) 碎片离子的二次统计解离,在初级解离过程中,二甲醚离子解离得到 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ ($m/z = 45$) 碎片时,富余能主要由解离的氢原子带走, $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 碎片离子的内能变化不明显,之后二次解离生成 HCO^+ 的过程中,又需要通过四元环过渡态的氢原子迁移过程(典型的统计解离机制),导致最终 HCO^+ 碎片离子的平动能布居在实验的能量范围内不发生显著改变,始终保持较为一致的统计分布(即高斯分布函数形式不变).在这样的形势下,我们可以通过在重叠谱峰中扣除 HCO^+ 的高斯形平动能布居而得到 $m/z = 31$ 的碎片离子的飞行时间质谱峰形.

图 3 给出了典型能量下实验测量得到的质谱图以及拟合得到的 HCO^+ ($m/z = 29$) 和 $m/z = 31$ 碎片离子的峰形.经过拟合和扣除的方式,我们已经可以得到较为可信的 $m/z = 31$ 碎片离子飞行时间质谱轮廓.图 4 进一步显示了 $m/z = 31$ 的质谱峰形随不同激发能量的变化.在较低能量下, $m/z = 31$ 碎片离子的质谱峰形依然保持着近似高斯函数形式,但随着激发能量的增加,其谱峰宽度明显加宽,谱形也逐渐趋向梯形分布过渡.这暗示着,在这个能量范围内,二甲醚离子解离得到 $m/z = 31$ 碎片离子的机制发生了改变,尤其是在 14.00 eV 附近,这个碎片离子的飞行时间质谱峰形开始出现明显加宽,即此时的解离过程中平动能释放突然增大.



蓝色线是拟合得到的 $m/z = 29$ 离子贡献的部分,而黑色线是总飞行时间质谱扣除蓝色贡献后的 $m/z = 31$ 碎片离子的飞行时间质谱.

图 3 14.00 eV 和 14.20 eV 激发能下, $m/z = 29$ 和 31 的飞行时间质谱谱峰

Fig. 3 Time-of-flight mass spectra for $m/z = 29$ and 31 ions recorded at 14.00 eV and 14.20 eV

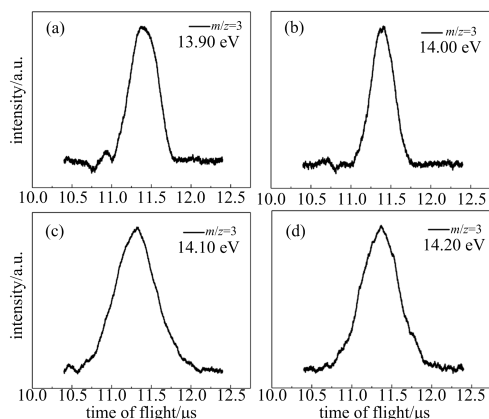


图 4 不同激发能下 $m/z = 31$ 碎片离子的阈值光电子-光离子符合飞行时间质谱轮廓

Fig. 4 Threshold photoelectron-photoion coincidence time-of-flight profile of $m/z = 31$ ions at various excitation energies

尽管质谱中 $m/z = 29$ 与 31 的离子峰重叠严重,但是 Nishimura 等^[37]在 13.93 eV 下仍然观测到后者($m/z = 31$)峰形的变化,由较尖的窄对称峰逐渐演变为类矩形峰形,据此提出了在此能量附近发生解离机理改变的猜想,这与我们上述的结果很接近.然而,由于最大程度上排除了 $m/z = 29$ 碎片离子的贡献,我们的质谱测量结果更为清晰可靠.具体而言,在 14.00 eV 激发能以下, $m/z = 31$ 碎片离子的质谱峰形始终保持典型的高斯函数分布(即尖的窄峰),然而当激发能量增加至 14.00 eV 以上时, $m/z = 31$ 碎片离子的质谱峰形出现了双模特征,即下半轮廓的类矩形分布贡献越来越明显.这意味着,在当前的能量区间内,伴随着 C^2A_2 态的二甲醚母体离子的出现,其解离生成 $m/z = 31$ 的离子碎片机制与低能量下二甲醚母体离子(如 B^2B_2 态)的解离机理完全不同.

为获得更准确的能量分布,我们对 $m/z = 31$ 的质谱峰轮廓进行了多基组拟合,具体拟合方法见文献[48],这里仅做简单概述.我们选取了 0~1.0 eV 范围内 14 个平动能分布作为固定基组,对质谱峰形进行了最小二乘法拟合,拟合得到的各基组系数即代表具有该平动能的碎片离子在实际平动能分布的相对布居比.此外,在拟合过程中我们还考虑了质谱本身由于仪器加宽等因素导致的谱线加宽(即高斯线形),即在所选基函数上卷积该高斯函数,从而扣除仪器本身加宽因素的影响,最终得到该激发能下由二甲醚电离-解离生成 $m/z = 31$ 碎片离子的平

动能分布,进而我们可以估算各激发能下这一碎片离子的平均平动能.

图 5 显示了两个典型能量下 $m/z = 31$ 碎片离子的实验和拟合飞行时间质谱.当激发能量低于 13.90 eV 时,拟合该质谱峰所得到的 $m/z = 31$ 的平动能分布带有一定的拖尾,即表现为较典型的 Boltzmann 分布,这与其来源于母体离子统计解离的机制完全吻合.根据前人实验及计算结果,此时,该 $m/z = 31$ 的碎片离子应为热力学最稳定 CH_2OH^+ 结构,即

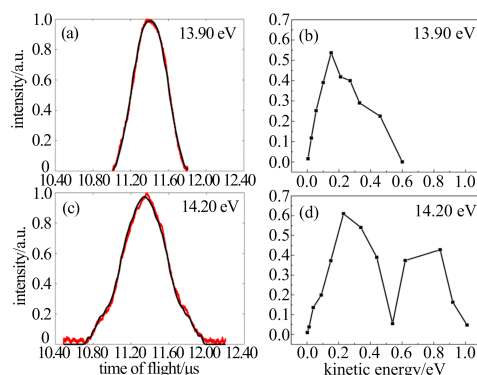
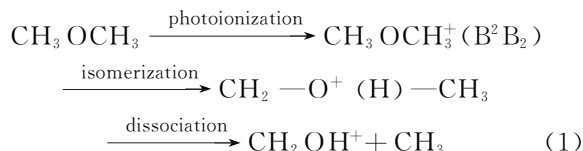
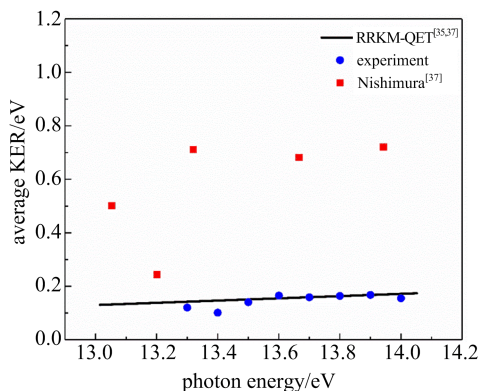


图 5 13.90 和 14.20 eV 激发能作用下,二甲醚分子电离-解离得到的 $m/z = 31$ 碎片离子的飞行时间质谱和平动能分布

Fig. 5 Time-of-flight profiles and kinetic energy released distributions of the $m/z = 31$ ions produced from dissociative photoionization of CH_3OCH_3 at 13.90 and 14.20 eV

图 6 显示了 13.30~14.00 eV 激发能范围内,二甲醚电离-解离得到 $m/z = 31$ 碎片离子的平均平动能变化.显然,在这一能量范围内,我们得到的平均平动能与统计方法 RRKM-QET 理论计算的结果吻合得很好,而 Nishimura 等^[37]的实验结果则差距较大,这也侧面证实了我们所采用的扣除 $m/z = 29$ 质谱峰对于准确得到离子平动能释放极为重要.

当能量增加至 14.20 eV 时,除了类似于之前的平动能布居以外, $m/z = 31$ 离子平动能分布中出现一个高平动能布居成分,对应于质谱中观测到的类矩形部分.图 5(d)中清楚地显示了这一双模平动能分布,其中,低能量部分对应类似 Boltzmann 分布,高平动能区则出现了较为典型的“倒钟形”分布.对



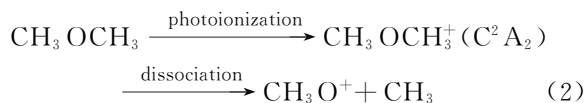
红色为 Nishimura 等的实验结果^[37], 蓝色为当前实验结果, 黑色实线为 RRKM-QET 理论计算值

图 6 13.30~14.00 eV 范围内, $m/z=31$ 碎片离子的平均平动能

Fig. 6 Experimentally and theoretically average kinetic energy of the $m/z=31$ ions in the range of 13.30~14.00 eV

比图 5(b)中 13.90 eV 低能区平动能分布, 统计解离得到的 Boltzmann 分布特征更突出, 这意味着解离碎片的内能分布随着富余能的增加而更加宽泛。据此, 这部分的产物仍然被认为是最稳定的 CH_2OH^+ 结构。考虑到图 1 的阈值光电子能谱中, 该能态区域为 B^2B_2 与 C^2A_2 态的重叠部分, 因此, 这部分 $m/z=31$ 碎片离子可能是高振转激发的 B^2B_2 态二甲醚离子统计解离获得的产物, 如式(1)所示。

此外, 高能区的倒钟形分布暗示着出现了新的解离通道, 相应的解离机理也与式(1)所示机制完全不同, 表现为非统计解离的快速特征。可以预见: 解离过程必然对应化学键的直接断裂, 此时, 可资用能来不及在产物内振转自由度上重新分配 (intramolecular vibrational redistribution, IVR), 因而主要分配到碎片的平动自由度上, 导致碎片离子的平动能较大。由此, 该解离通道的 $m/z=31$ 碎片离子的结构应为 CH_3O^+ , 相应的解离过程为



我们观测到的现象与此前 Nishimura 等^[37]使用 spectator mechanism of direct dissociation (SDD)模型的计算结果有较大出入, 但平动能拟合结果则与 Bouma 等^[35]的理论计算更符合, 这说明 $\text{CH}_3\text{OCH}_3^+$ 在 14 eV 以下生成 $m/z=31$ 离子碎片过程确系存在异构化过程, 而且生成的 $m/z=31$ 离

子为 CH_2OH^+ 结构。

3 结论

本实验通过同步辐射光源可调谐性结合阈值光电子-光离子符合技术的优势, 研究了激发能量在 13.30~14.30 eV 范围内的二甲醚分子离子解离动力学。在本激发能量范围内, 二甲醚离子的电子激发态主要是 B^2B_2 态和 C^2A_2 态, 且二甲醚离子完全解离, 产生了 $m/z=29, 31, 45$ 的碎片离子。我们主要对争议较大的 $m/z=31$ 碎片离子进行了研究。

本实验能量范围内观测到的三种碎片中, $m/z=29, m/z=45$ 的峰未见明显加宽, 可见其能量大多数分布在振转内能中, 其解离符合统计慢解离的特点。同时我们也可以看到 14.00 eV 后在符合质谱中, 随着 $m/z=29$ 的丰度增加 $m/z=45$ 的碎片强度呈相对减小的趋势, 这侧面印证了 $m/z=29$ 在此能量范围内来源于 $m/z=45$ 的二次解离过程。 $m/z=31$ 的质谱比较特殊, 在 14.00 eV 以下, 其质谱宽度未见明显加宽, 但在 14.00 eV 以上则出现明显加宽, 且质谱峰轮廓中下半部分出现类矩形趋势。

通过拟合各激发能量下 $m/z=31$ 质谱峰形, 我们得到了该碎片离子的平动能分布。在低于 14.00 eV 激发能时, $m/z=31$ 峰主要来源于二甲醚母体离子的统计解离, 符合前人提出的先异构化成 $\text{CH}_2-\text{O}^+(\text{H})-\text{CH}_3$ 再进行解离的结论; 然而, 当激发能超过 14.00 eV 以后, 平动能分布表现出双模分布特征, 这意味着存在两个解离通道, 分别对应 CH_3O^+ 和 CH_2OH^+ 的两种产物通道, 其中 CH_2OH^+ 的来源仍然是母体离子异构化之后生成, 而 CH_3O^+ 则是母体离子直接断键解离生成。

参考文献 (References)

- [1] PEETERS Z, RODGERS S, CHARNLEY S, et al. Astrochemistry of dimethyl ether [J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2006, 445(1): 197-204.
- [2] GALLAGHER J, BRION C, SAMSON J, et al. Absolute cross sections for molecular photoabsorption, partial photoionization, and ionic photofragmentation processes [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(1): 9-153.
- [3] FENG R, COOPER G, BRION C. Ionic photofragmentation and photoionization of dimethyl ether in the VUV and soft X-ray regions (8.5-80 eV)-absolute oscillator strengths for molecular and dissociative photoionization [J]. *Chemical Physics*,

- 2001, 270(2): 319-32.
- [4] YEE D S C, HAMNETT A, BRION C E. Electron spectroscopy using excited atoms and photons V. Penning ionization of water, alcohols and ethers [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, 8(4): 291-312.
- [5] POTTS A, WILLIAMS T, PRICE W. Ultra-violet photoelectron data on the complete valence shells of molecules recorded using filtered 30.4 nm radiation [J]. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1972, 54:104-115.
- [6] BIERI G, ASBRINK L, VONNIESSEN W. 30.4-nm He(II) photo-electron spectra of organic-molecules; Part VII. Miscellaneous compounds [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1982, 27(2): 129-178.
- [7] AUE D H, WEBB H M, DAVIDSON W R, et al. Proton affinities and photoelectron-spectra of three-membered-ring heterocycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102 (16): 5151-5157.
- [8] COCKSEY B J, ELAND J H D, DANBY C J. The effect of alkyl substitution on ionisation potential [J]. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1971(0): 790-792.
- [9] DEWAR M J, WORLEY S. Photoelectron spectra of molecules. I. Ionization potentials of some organic molecules and their interpretation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 50(2): 654-667.
- [10] BAJIĆ M, HUMSKI K, KLASINC L, et al. Substitution effects on electronic structure of thiophene [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1985, 40(9): 1214-1218.
- [11] UTSUNOMIYA C, KOBAYASHI T, NAGAKURA S. Photoelectron angular distribution measurements for some aliphatic alcohols, amines, and halides [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1980, 53 (5): 1216-1220.
- [12] CARNOVALE F, LIVETT M, PEEL J. The photoelectron spectrum of the dimethyl ether-hydrogen chloride complex [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(2): 569-573.
- [13] KOBAYOSHI T. A simple general tendency in photoelectron angular distributions of some monosubstituted benzenes [J]. *Physics Letters A*, 1978, 69(2): 105-108.
- [14] BENOIT F M, HARRISON A G. Predictive value of proton affinity. Ionization energy correlations involving oxygenated molecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(12): 3980-3984.
- [15] AUE D H, WEBB H M, BOWERS M T. Proton affinities, ionization potentials, and hydrogen affinities of nitrogen and oxygen bases. Hybridization effects [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97(14): 4137-4139.
- [16] BOCK H, MOLLÈRE P, BECKER G, et al. Photoelectron spectra and molecular properties: XX. Dimethyl ether, methoxysilane, and disiloxane [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1973, 61: 113-125.
- [17] CRADOCK S, WHITEFORD R A. Photoelectron spectra of the methyl, silyl and germyl derivatives of the group VI elements [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1972, 68(0): 281-288.
- [18] SCHWEIG A, THIEL W. Photoionization cross sections: He I- and He II-photoelectron spectra of homologous oxygen and sulphur compounds [J]. *Molecular Physics*, 1974, 27(1): 265-268.
- [19] CLARK S A C, BAWAGAN A O, BRION C E. The valence orbital momentum distributions and binding energy spectra of dimethyl ether by electron momentum spectroscopy: An investigation of the methyl inductive effect [J]. *Chemical Physics*, 1989, 137(1): 407-426.
- [20] ZHENG Y, WEIGOLD E, BRION C E, et al. The valence electronic structure of dimethyl ether — complete valence shell binding energy spectra and momentum distributions [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1990, 53(3): 153-175.
- [21] BOTTER R, PECHINE J M, ROSENSTOCK H M. Photoionization of dimethyl ether and diethyl ether [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1977, 25(1): 7-25.
- [22] WATANABE K. Ionization potentials of some molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 26(3): 542-547.
- [23] KOIZUMI H, SHINAKA K, YOSHIMI T, et al. Ionization efficiencies of C₃H₆, C₄H₈, C₆H₁₂, C₂H₆O, and C₃H₈O isomers [J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 1988, 32 (1): 111-115.
- [24] KAMETA K, UKAI M, KAMOSAKI T, et al. Photoabsorption, photoionization, and neutral dissociation cross sections of dimethyl ether and ethyl methyl ether in the extreme-ultraviolet range [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96(7): 4911-4917.
- [25] BOWEN R D, MACCOLL A. Low energy, low temperature mass spectra 2—low energy, low temperature mass spectra of some small saturated

- alcohols and ethers [J]. *Organic Mass Spectrometry*, 1984, 19(8): 379-384.
- [26] LOSSING F P. Heats of formation of some isomeric $[C_n H_{2n+1} O]^+$ ions. Substitutional effects on ion stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(23): 7526-7530.
- [27] SOLKA B H, RUSSELL M E. Energetics of formation of some structural isomers of gaseous $C_2 H_5 O^+$ and $C_2 H_5 N^+$ ions [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(13): 1268-1273.
- [28] FINNEY C D, HARRISON A G. A third-derivative method for determining electron-impact onset potentials [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1972, 9(3): 221-233.
- [29] MARTIN R H, LAMPE F W, TAFT R W. An electron-impact study of ionization and dissociation in methoxy- and halogen-substituted methanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, 88(7): 1353-1357.
- [30] HANEY M A, FRANKLIN J L. Excess energies in mass spectra of some oxygen-containing organic compounds [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1969, 65: 1794-1804.
- [31] BUTLER J J, HOLLAND D M P, PARR A C, et al. A threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometric study of dimethyl ether ($CH_3 OCH_3$) [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1984, 58: 1-14.
- [32] MUNSON M S B, FRANKLIN J L. Energetics of some gaseous oxygenated organic ions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(11): 3191-3196.
- [33] HARRISON A G, IVKO A, RAALTE D V. Energetics of formation of some oxygenated ions and the proton affinities of carbonyl compounds [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1966, 44(14): 1625-1632.
- [34] DILL J D, FISCHER C L, MCLAFFERTY F W. Collisional activation and theoretical studies of gaseous COH_3^+ ions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101(22): 6531-6534.
- [35] BOUMA W J, NOBES R H, RADOM L. On the nature of the 'methoxy' cation [J]. *Organic Mass Spectrometry*, 1982, 17(7): 315-317.
- [36] FERGUSON E E. Unimolecular decomposition of $H_3 CONO^+$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 1987, 138(5): 450-454.
- [37] NISHIMURA T, ZHA Q, DAS P R, et al. On the dissociation dynamics of energy-selected dimethylether ions [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1992, 113(3): 177-189.
- [38] JARVIS G, WEITZEL K M, MALOW M, et al. High-resolution pulsed field ionization photoelectron-photoion coincidence spectroscopy using synchrotron radiation [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999, 70(10): 3892-3906.
- [39] STOCKBAUER R. Threshold electron-photoion coincidence mass spectrometric study of CH_4 , CD_4 , $C_2 H_6$, and $C_2 D_6$ [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1973, 58(9): 3800-3815.
- [40] WU X, ZHOU X, HEMBERGER P, et al. Dissociative photoionization of dimethyl carbonate: The more it is cut, the bigger the fragment ion [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(14): 2748-2759.
- [41] WU X K, TANG X F, ZHOU X G, et al. Dissociation dynamics of energy-selected ions using threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2019, 32(1): 11-22.
- [42] TANG X, ZHOU X, SUN Z, et al. Dissociation of internal energy-selected methyl bromide ion revealed from threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(4): 044312.
- [43] WU X, YU T, CHEN Y, et al. Dissociative photoionization of $CF_3 Cl$ via the $C^2 E$ and $D^2 E$ states: competition of the C-F and C-Cl bond cleavages [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(9): 4998-5005.
- [44] 孙中发, 高治, 吴向坤, 等. $N_2 O^+$ 离子 $B^2 \Pi$ 态的光谱与光解离动力学 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(5): 829-835.
- [45] TANG X, ZHOU X, NIU M, et al. A threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometer with double velocity imaging using synchrotron radiation [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009, 80(11): 113101.
- [46] WANG S, KONG R, SHAN X, et al. Performance of the atomic and molecular physics beamline at the National Synchrotron Radiation Laboratory [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2006, 13(6): 415-420.
- [47] LARRIEU C, CHAILLET M, DARGELOS A. Theoretical study of the electronic spectrum of CHF_3 [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 94(2): 1327-1331.
- [48] 吴曼曼, 唐小锋, 牛铭理, 等. 氯甲烷分子在 13 至 17 eV 激发能量范围内的电离解离 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(12): 2749-2754.